

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11245533 A

(43) Date of publication of application: 14.09.99

(51) Int. Cl

B41N 1/14

B41M 1/06

G03F 7/00

G03F 7/004

G03F 7/075

(21) Application number: 10367617

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 24.12.98

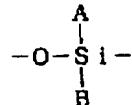
(72) Inventor: KASAI KIYOSUKE  
KATO EIICHI

(30) Priority: 26.12.97 JP 09361253

(54) ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC  
PRINTING, AND MANUFACTURE OF  
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE  
SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing plate for ultraviolet exposure which does not require a liquid treatment and is inexpensive by a method wherein on a supporting body, a photo-sensitive layer containing anatase-type titanium oxide particulate and a resin having a siloxane bonding represented by a specified formula, is provided.



SOLUTION: When this original plate for lithographic printing wherein a developing treatment for an image-like exposed lithographic printing plate is not required, is manufactured, by utilizing a polar inversion from a lipophilic property to a hydrophilic property of an anatase-type titanium oxide particulate, a photo-sensitive layer containing of the anatase-type titanium oxide particulate and a resin having a siloxane bonding which is represented by the formula, is provided. In the formula, A and B may be the same or different, and each indicate -O-, hydrogen atom, hydrocarbon or the like. Also, the anatase-type titanium oxide particulate to be used, preferably light-excites by irradiation with an ultraviolet ray, and the surface of the particulate is made hydrophilic. Such an original plate for lithographic printing forms an image pattern by image-like-exposing the surface of the photo-sensitive layer by a laser beam having an absorption in an ultraviolet ray region, and makes it into a lithographic printing plate.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-245533

(43)公開日 平成11年(1999)9月14日

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B41N 1/14			B41N 1/14	
B41M 1/06			B41M 1/06	
G03F 7/00	503		G03F 7/00	503
7/004	521		7/004	521
7/075	511		7/075	511

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願平10-367617
(22)出願日	平成10年(1998)12月24日
(31)優先権主張番号	特願平9-361253
(32)優先日	平9(1997)12月26日
(33)優先権主張国	日本(JP)

(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者	笠井 清資 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
(72)発明者	加藤 栄一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外4名)

(54)【発明の名称】平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の製造方法

(57)【要約】

【課題】不感脂化処理、感脂化処理及びアルカリ処理などの液体処理を必要としない、紫外線露光で画像形成する簡便で安価な紫外線露光用平版印刷版及びそれを用いた平版印刷版の製造方法を提供し、従来技術の多くの制限及び欠点を克服することである。

【解決手段】支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子および特定のシロキサン結合を有する樹脂を含有する感光層を設けたことを特徴とする紫外線露光用平版印刷用原版であり、紫外線の像様露光により、現像処理することなく平版印刷版が得られる。

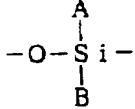
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子および下記一般式(I)で示されるシロキサン結合を有する樹脂を含有する感光層を設けたことを特徴とする紫外線露光用平版印刷用原版。

## 【化1】

## 一般式(I)



〔式(I)中、A及びBは、同じでも異なってもよく、各々-O-、水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。〕

【請求項2】 請求項1記載の紫外線露光用平版印刷用原版を紫外線で像様露光し、露光部を親水化することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔0001〕

【発明の属する技術分野】 本発明は、像様露光された平版印刷版の現像処理を必要としない、新規な無処理平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の製造方法に関する。

## 〔0002〕

【従来の技術】 現在、軽印刷分野を中心にして使用されている平版印刷用原版には、1) 耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、2) 耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層(親油性)を設けた原版に直描製版した後、非画像部を不感脂化処理して印刷版とするもの、3) 耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、4) 耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版、5) 親水性のアルミ支持体上に紫外線により樹脂画像を形成する層を設けたPS版、6) アルミ支持体上に光反応性樹脂から成る感光層とシリコーンゴム層を設けた水なしPS版等が挙げられる。

〔0003〕 しかし、これらの内1)の様なタイプは簡便ではあるが、印刷物として要求される画質レベル、非画像部地汚れ、耐刷性等において満足できるレベルではなく、また2)、3)、4)の平版印刷用原版は不感脂化処理または感脂化処理等の液体処理を必要とし、さらに5)、6)ではアルカリ及び水溶液処理を必要とするため、これらは装置の複雑、大型化に伴うコストアップ、処理廃液等の廃棄物による環境への悪影響などの問題点を有している。

〔0004〕 最近、印刷分野において製版行程のコンピューター化が一段と進行し、コンピューター上で文字、画像等のレイアウトを決定し、直接出力機から版に情報

を出力し製版するシステムが注目を浴びている。中でも、レーザービームを用いる露光により、中間のフィルム及び通常の光学プリント方法を必要とせずデジタルデータから直接印刷版を作成することが可能であり、不感脂化処理または感脂化処理等の液体処理、アルカリ及び水溶液による現像処理、ベーリング等の処理を必要としない平版印刷用原版が提案されつつある。

〔0005〕 例えば、EP-652483号明細書において、熱分解性カルボン酸エステル基含有ポリマーと光

10を熱に変換できる化合物を組み合わせた感熱層を、熱レーザーにより、エステル基を熱分解させカルボキシル基を生成させ表面を親水化し、液体処理なしで印刷できる平版印刷用原版、特開昭60-132760号明細書で光を熱に変換できる化合物を含有する疎水性樹脂表面をスルホン化する事により親水化し、熱レーザーによりスルホン酸基を加熱除去する事により表面を疎水化し画像とする平版印刷用原版、EP-279066号明細書で、導電性ポリマーを感光層として用い、電気化学的もしくは電気的信号を走査する事により、表面の親-疎水性を変化させる平版印刷用原版、EP-769372号明細書で、ジルコニアセラミックを用いた印刷版表面を熱レーザーにより露光する事で酸化物の酸化状態を変え、表面が親水性から疎水性に変化する性質を利用した平版印刷用原版等が挙げられる。

〔0006〕 しかしこれらの平版印刷用原版はその有用性を制限する一つ以上の不利益を受ける。例えば、多くは親油性画像領域と親水性非画像部領域の間の性質の違いが十分ではなく、印刷時に地汚れが発生する、または着色しないという致命的な欠点を有したり、印刷時の湿30し水が制限されたり、素材そのものの保存安定性に問題がある。

## 〔0007〕

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、不感脂化処理、感脂化処理及びアルカリ処理などの液体処理を必要としない、簡便で安価な紫外線露光用平版印刷版及びそれを用いた平版印刷版の製造方法を提供し、従来技術の多くの制限及び欠点を克服することである。本発明の他の目的は、紫外線露光で画像形成することのみで平版印刷版とすることが可能な平版印刷用原版を提供することである。

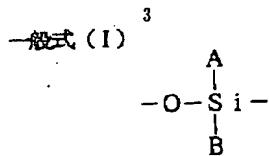
## 〔0008〕

【課題を解決するための手段】 上記目的は、以下の(1)及び(2)の構成により達成される。

(1) 支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子および下記一般式(I)で示されるシロキサン結合を有する樹脂を含有する感光層を設けたことを特徴とする紫外線露光用平版印刷用原版。

## 〔0009〕

## 【化2】



【0010】〔式(I)中、A及びBは、同じでも異なってもよく、各々-O-、水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。〕

(2) 支持体上に、アナターゼ型酸化チタン微粒子および上記一般式(I)で示されるシロキサン結合を有する樹脂を含有する感光層を設けた紫外線露光用平版印刷用原版を紫外線で像様露光し、露光部を親水化することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明はアナターゼ型酸化チタン微粒子の親油性から親水性への極性変換を利用するものである。本発明の平版印刷用原版はアナターゼ型酸化チタン微粒子とシロキサン結合を有する樹脂を含む感光層を有すること及び紫外線による像様露光のみで平版印刷版を得ることができることを特徴としている。

【0012】本発明に用いるアナターゼ型酸化チタン微粒子は、紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が親水化される事を特徴とする。光照射で表面が親水性に変換される現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31、837(1996)等に記載されている。しかし、平版印刷用原版への応用は今まで開示されておらず、この使用は平版印刷の技術分野での大きな進歩を示す。また本発明は、上記のシロキサン結合を有する樹脂を利用することによって、特にソルゲル法を利用して成膜することにより、感光層としての膜の強度、およびTiO<sub>2</sub>粒子の均一分散性に優れるという利点がある。

【0013】本発明の平版印刷用原版はその感光層表面を紫外線領域に吸収を有するレーザービームにより像様露光する事で画像パターンを形成し平版印刷版とすることができる。本発明の平版印刷用原版は、従来公知の平版印刷用原版に比べて多くの利点を有する。例えば、印刷版の作成に化学処理を必要とせず、黄血塩不感脂化処理及び水性アルカリ現像液等を用いる事にともなう労力、費用及び環境への悪影響を防ぐ。紫外線を用いる露光により、中間のフィルム及び通常の光学プリント方法を必要とせずデジタルデータから直接印刷版を作成することが可能である。

【0014】更に、本発明の平版印刷用原版から製造された平版印刷版は再使用が可能である。即ち、その画像形成がトナーやインクによるものではないため、使用後の平版印刷版の印刷インキを除去した後加熱処理することにより、非画像部を元の疎水性の状態に再生し、繰り返し使用ができる。

【0015】本発明の平版印刷用原版について詳細に説明する。平版印刷用原版の感光層は本来疎水性である。

4

感光層の水との接触角は通常30度以上であり、好ましくは40~110度、より好ましくは50~95度である。感光層表面の水との接触角は、平版印刷用原版の感光層表面に、室温で蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面化学(株)製商品名)を用いて測定される。

【0016】本発明においては、アナターゼ型酸化チタン微粒子の効果を有効に活用するため、感光層成分として好ましくは30~95wt%の範囲の酸化チタン微粒子を含有し、より好ましくは50~80wt%の範囲の酸化チタン微粒子を含有することで、感光層表面が親水化に十分な酸化チタン表面で覆われ目的の親水性を得ることができる。30wt%未満では感光層表面の親水化が必ずしも十分でなく、95wt%を超えて多くなると、膜性がぼろぼろになる傾向がある。

【0017】本発明に用いる酸化チタン粒子は、上記のように、その結晶形がアナターゼ型であり紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が親水化されることを特徴とする。アナターゼ型酸化チタン粒子の平均粒径は、5~500nmのものが好ましく、より好ましくは5~100nmである。この範囲において、紫外線光照射による表面親水化がより適切に行なわれる。

【0018】アナターゼ型酸化チタン粒子は、粉体としてあるいはチタニアソル分散液として上市品として入手できる。例えば、石原産業(株)、チタン工業(株)、堺化学(株)、日本エロジル(株)、日産化学工業(株)等から市販されている。本発明に供されるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドープしたりすることを含める。

【0019】含有される金属元素としては、例えば、Si、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号等に記載されている。これらの他の金属元素又はその酸化物の含有量は、アナターゼ型酸化チタン粒子全重量の好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。

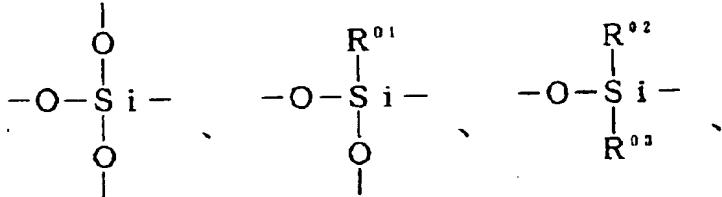
【0020】感光層は、他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子100重量部に対して、40重量部を超えない範囲で用い

50

る。好ましくは、30重量部以内である。

【0021】本発明の感光層に供される樹脂としては、前記一般式(I)で示されるシロキサン成分の結合を有する樹脂を主成分とするものである。

【0022】一般式(I)で示されるシロキサン結合は



【0024】ここで、R'~R''は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。A、B、R'、R''及びR'''で示される炭化水素基及びヘテロ環基は下記一般式(II)中のR'で表されるものと同じである。

【0025】好ましくは、感光層はアナターゼ型酸化チタン粒子及び下記一般式(II)で示されるシラン化合物の少なくとも1種を含有する分散液からゾルゲル法で形成される。

【0026】一般式(II)

(R'), Si(Y)...

〔一般式(II)中、R'は水素原子、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。Yは水素原子、ハロゲン原子、-OR'、-OCOR'、又は、-N(R')(R')を表す

(R'、R'は、各々炭化水素基を表し、R'、R'は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す)。nは0、1、2又は3を表す。〕

【0027】好ましくは、一般式(II)中のR'は、水素原子、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、-OR'基(R'は炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す)、-OCOR'基、-COOR'基、-COR'基、-N(R')(R'')基(R''は、水素原子又は前記R'と同じ内容を表し、各々同じでも異なってもよい)、-NHCONHR'基、-NHCOOR'基、-Si(R')<sub>2</sub>基、-CONHR'基、-NHCOOR'基等が挙げられる。これらの

より具体的には以下に示す結合を含み、これらは1種以上が樹脂中に存在する。

【0023】

【化3】

置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい〕、

【0028】炭素数2~12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数7~14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数5~10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換されてもよい)、又は、空素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピベリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表す。

【0029】好ましくはYは、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す)、-OR'基、-OCOR'基又は-N(R')(R')基を表す。-OR'基において、R'は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブトキシ基、ヘプチル基、ヘキシル基、ベンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、

7

基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシリ基、シクロベンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシリ基、メトキシシクロヘキシリ基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表す。

〔0030〕-OCOR'基において、R'は、R'と同じ内容の脂肪族基又は炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記R'中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表す。また、-N(R')(R')基において、R'、R'は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の-O-R'基のR'）と同様の内容のものが挙げられる）を表す。より好ましくは、R'とR'の炭素数の総和が16ヶ以内である。

〔0031〕一般式 (II) で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。メチルトリクロルシラン、メチルトリプロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリプロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ-ブトキシシラン、*n*-ブロビルトリクロルシラン、*n*-ブロビルトリプロムシラン、*n*-ブロビルトリメトキシシラン、*n*-ブロビルトリエトキシシラン、*n*-ブロビルトリイソプロポキシシラン、*n*-ブロビルトリ-ブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリクロルシラン、*n*-ヘキシルトリプロムシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、*n*-ヘキシルトリ-ブトキシシラン、*n*-デシルトリクロルシラン、*n*-デシルトリプロムシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリイソプロポキシシラン、*n*-オクタデシルトリクロルシラン、*n*-オクタデシルトリプロムシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、*n*-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、*n*-オクタデシルトリ-ブトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリプロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ-ブトキシシラン、

〔0032〕 テトラクロルシラン、テトラブロムシラ

ン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テ  
トライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジ  
メトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、  
ジメチルジプロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、  
ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラ  
ン、ジフェニルジプロムシラン、ジフェニルジメトキシ  
シラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチル  
ジクロルシラン、フェニルメチルジプロムシラン、フェ  
ニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキ  
シシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリプロムヒド  
ロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシ  
ヒドロシラン、トリ<sub>t</sub>-ブトキシヒドロシラン、ビニル  
トリクロルシラン、ビニルトリプロムシラン、ビニルト  
リメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル  
トリイソプロポキシシラン、ビニルトリ<sub>t</sub>-ブトキシシлан、  
トリフルオロプロビルトリクロルシラン、トリフル  
オロプロビルトリプロムシラン、トリフルオロプロビ  
ルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリエト  
キシシラン、トリフルオロプロビルトリイソプロポキシ  
シラン、トリフルオロプロビルトリ<sub>t</sub>-ブトキシシラン、

【0033】 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジエトキシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリイソプロポキシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリ $t$ -ブトキシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロビルメチルジメトキシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロビルメチルジエトキシラン、  
30  $\gamma$ -メタアクリロキシプロビルトリメトキシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロビルトリイソプロポキシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロビルトリ $t$ -ブトキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジメトキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジエトキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリイソプロポキシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリ $t$ -ブトキシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロビルメチルジメトキシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロビルメチルジエトキシラン、 $\gamma$ -  
40 メルカブトプロビルトリメトキシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロビルトリエトキシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロビルトリイソプロポキシラン、 $\gamma$ -メルカブトプロビルトリ $t$ -ブトキシラン、 $\beta$ -（3,4-エボキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシラン、 $\beta$ -（3,4-エボキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシラン、等が挙げられる。

【0034】本発明の感光層形成に用いる一般式 (II) で示されるシラン化合物とともに、Ti、Zn、Sn、Zr、Al、Ni等のソルーゲル法で成膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物と

して、例えば、 $Ti(OR^3)$ 、( $R^3$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等)、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR^3)_2$ 、 $Zn(CH_3COCH_2)_2$ 、 $Sn(OR^3)_2$ 、 $Sn(CH_3COCH_2COCH_3)_2$ 、 $Sn(OCOR^3)_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR^3)_4$ 、 $Zr(CH_3COCH_2COCH_3)_4$ 、 $Al(OR^3)_3$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$ 等が挙げられる。

【0035】併用される金属化合物は、ソルーゲル法によって作成される膜の均一性、強度等が充分に保持される範囲で用いられる。本発明の感光層において、アナターゼ型酸化チタン微粒子とシリコサン結合含有の樹脂の存在割合は、30～95/70～5重量比が好ましい。より好ましくは50～80/50～20重量比である。この範囲において、感光層の膜の強度、紫外線照射後の表面の親水性等が良好に保持され、地汚れのない鮮明な画像の印刷物が多数枚印刷可能となる。

【0036】本発明の感光層は、好ましくはソルーゲル法によって作成されるが、これは従来公知のソルーゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、作花済夫「ソルーゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島頃「最新ソルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述の方法に従って作成できる。

【0037】感光層用の塗布液は、水溶媒で、更には塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類(メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロビラン等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等)、エステル類(酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等)、アミド類(ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等)等が挙げられ、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0038】更に、一般式(I)で示されるシラン化合物、更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルゴールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ソル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃

度換算)以下が望ましい。

【0039】酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒が結晶粒子中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、磷酸や酢酸などのカルボン酸、構造式 $RCOOH$ のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。

【0040】この様にして調整された塗布液を、支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、成膜する。形成される感光層の膜厚は0.2～10μmが好ましく、より好ましくは0.5～8μmである。この範囲で均一な厚みの膜が作成され、且つ膜の強度が充分となる。

【0041】支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1～3mm、特に0.1～1mmのものが挙げられる。また、厚みが80μm～200μmの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0042】本発明に供せられる支持体は、感光層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300(秒/10cc)以上、好ましくは900～3000(秒/10cc)に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000～3000(秒/10cc)であることが好ましい。ベック平滑度は、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機は、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1kg/cm<sup>2</sup>)で押しつけ、減圧下で一定量(10cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0043】支持体の感光層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300(秒/10cc)以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、感光層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで支持体と感光層との密着性が向上したためと考えられる。

【0044】このように規制された支持体の高平滑な表面とは、感光層が直接塗布される面のことといい、例えば、支持体上にアンダーメー、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダーメー、オーバーコート層の表面の

ことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された感光層が充分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】 本発明の方法において平版印刷版に画像を形成するには、エキシマレーザー ( X e F ) 、 He - C d レーザー、 N<sub>2</sub> レーザー、 LD 励起 Nd ; Y A G レーザー内部共振器型 SHG によって得られた第二高調波を BBO 結晶を用いた外部共振器型 Fourth-HG 、 Q スイッチ動作 LD 励起固体レーザーなどが用いられ、平版印刷版表面を直接露光することで露光部が親水性に変換し非画像部となる。また、未露光部は疎水性のままでインクを受容する画像部となる。この場合、非画像部は水との接触角が 20 度以下で、好ましくは 10 度以下、より好ましくは 5 度以下である。

【 0 0 4 6 】 この様な処理により、得られた平版印刷版はオフセット印刷機にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷に用いられる湿し水および印刷用インキとし

・光触媒酸化チタンゾル ( 30 % 溶液 )	
酸化チタヌスラリー S T S - 0 1 ( 石原産業 ( 株 ) 製 )	1 6 7 g
・テトラメトキシシラン ( 信越化学 ( 株 ) 製 )	5 0 g
・混塩酸 ( 和光純薬 ( 株 ) 製 )	0 . 5 g
・メタノール	8 8 3 g

【 0 0 5 0 】 横印刷用電子写真式印刷用原版として用いられている E L P - II 型マスター ( 富士写真フィルム ( 株 ) 製商品名 ) の支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、 110 ℃ で 20 分間乾燥して、塗布量 1 g/m<sup>2</sup> の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水 2 μl を乗せ、 30 秒後の表面接触角 ( 度 ) を、表面接触計 ( CA - D 、 協和界面化学 ( 株 ) 製商品名 ) を用いて測定した所、 55 度であった。

【 0 0 5 1 】 上記、平版印刷用原版を He - C d レーザービームを光源とする書き込み機 ( 50 mW 、 ビーム径 20 μm 、 ドラム方式 ) を用いて、 3 mm/sec の書き込み速度で直接版上を露光することで画像を得た。得られた、版の非画像部及び画像部 ( べた画像部分 ) の表面濡れ性を水との接触角で測定した。レーザービーム露光した非画像部の表面は 0 度に変化し、未露光部の表面は感光層作成時の 55 度のままであった。

【 0 0 5 2 】 次に、上記のようにして作成した印刷版

では、一般的に使用されているものが適用でき、用途等に応じて適宜選択される。

【 0 0 4 7 】 さらに、本発明の平版印刷版は印刷が完了すると、適当な方法で印刷版表面上のインクを一掃し、 130 ~ 200 度の温度で 1 ~ 5 時間加熱処理、好ましくは 150 ~ 200 度の温度で 1 ~ 3 時間加熱処理する事により、表面を画像形成以前の状態に戻すことができ、繰り返して製版・印刷に使用することが可能である。また、これら感光層は磨耗に対しても十分な強度を有しており、さらに、画像部と非画像部の濡れ性の差が十分なため、 10000 枚程度の印刷枚数、 10 回程度の繰り返し使用においては問題なく、地汚れのない、鮮明な印刷物が得られる。

#### 【 0 0 4 8 】

【 実施例 】 以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 4 9 】 実施例 1

< 平版印刷用原版の作成 > 下記内容の組成物を、ガラスピーツとともに、ペイントシェーカー ( 東洋精機 ( 株 ) 製 ) に入れ、 60 分間分散した後、ガラスピーツを濾別し、分散物を得た。

・光触媒酸化チタンゾル ( 30 % 溶液 )	
酸化チタヌスラリー S T S - 0 1 ( 石原産業 ( 株 ) 製 )	1 6 7 g
・テトラメトキシシラン ( 信越化学 ( 株 ) 製 )	5 0 g
・混塩酸 ( 和光純薬 ( 株 ) 製 )	0 . 5 g
・メタノール	8 8 3 g

を、印刷機として、オリバー 94 型 ( 桜井製作所 ( 株 ) 製 ) を用い、湿し水として、 SLM - OD ( 三菱製紙 ( 株 ) 製 ) を蒸留水で 100 倍に希釈した溶液を湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、製版物に印刷紙を通して印刷を行った。印刷 10 枚目の印刷物の印刷画像を 20 倍のルーペを用いて目視評価したところ、非画像部の印刷インキ付着による地汚れは見られず、またベタ画像部の均一性は良好であった。さらに、 200 倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り、欠落等は認められず、良好な画質であった。これと同様の印刷画質の印刷物が 1 万枚以上得られた。

#### 【 0 0 5 3 】 実施例 2 ~ 8

実施例 1 と同様な方法で、結合剤となる樹脂の原料成分のみを以下の表 1 に示すものに変更し、平版印刷用原版を作成した。

#### 【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

表 1

	樹脂の原料成分	画像部接觸角	非画像部接觸角 (露光後)
実施例 2	テトラエトキシシラン (信越化学(株)製)	55	0
実施例 3	メチルトリメトキシシラン (信越化学(株)製)	70	0
実施例 4	3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学(株)製)	70	0
実施例 5	フェニルトリメトキシシラン (信越化学(株)製)	75	0
実施例 6	テトラメトキシ / ジメチルジメトキシシラン (1/1) モル比	85	0
実施例 7	テトラエトキシ / t-ブチルトリメトキシシラン (1/1) モル比	75	0
実施例 8	トリメトキシシラン (東京化成(株)製)	75	0

【0055】実施例 1 同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例 1 の印刷物と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性 1 万枚以上と良好なものであった。

#### 【0056】実施例 9

- ・光触媒酸化チタン粉体 : ST-01 (石原産業(株)製) 75 g
- ・テトラメトキシシラン (信越化学(株)製) 25 g
- ・濃塩酸 (和光純薬(株)製) 0.5 g
- ・メタノール 1000 g

【0057】軽印刷用電子写真式平版印刷用原版として用いられている ELP-II 型マスター (富士写真フィルム(株) 製商品名) の支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、130℃で 30 分間乾燥して、塗布量 5 g/m<sup>2</sup> の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水 2 μl を乗せ、30 秒後の表面接触角(度)を、表面接触計 (CA-D、協和界面科学(株) 製商品名) を用いて測定した所、55 度であった。実施例 1 同様にレーザービーム露光して画像形成したところ、非画像部の表面は 0 度に変化し、未露光部の表面は感光層作成時の 55 度

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー (東洋精機(株)製) に入れ、10 分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

のままであった。次いで、実施例 1 同様にオフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例 1 の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性 1 万枚以上と良好なものであった。

#### 【0058】実施例 10 ~ 12

実施例 9 と同様な方法で、酸化チタンと樹脂の原料成分 (テトラメトキシシラン) の比率のみを以下の表 2 に示すものに変更し、平版印刷用原版を作成した。

#### 【0059】

40 【表 2】

表 2

	酸化チタン粉体(ST-01)/テトラエトキシケン 混合比率(wt%)	画像部 接触角	非画像部接触角 (露光後)
実施例10	50/50	55	0
実施例11	85/15	70	0
実施例12	30/70	50	0

【0060】実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例9の印刷物と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

#### 【0061】実施例13

・光触媒酸化チタンゾル(30%溶液)	
酸化チタンスラリーSTS-01(石原産業(株)製)	167g
・テトラエトキシケン(メルク(株)製)	25g
・テトラメトキシケン(信越化学(株)製)	25g
・濃塩酸(和光純薬(株)製)	0.5g
・エタノール	883g

【0062】この分散物を、脱脂処理をした厚み150μmのアルミ版上にワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間乾燥して、塗布量3g/m<sup>2</sup>の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(CA-D、協和界面化学(株)製商品名)を用いて測定した所、60度であった。実施例1同様にレーザービーム露光して画像形成したところ、非画像部の表面は0度に変化し、未露光部の表面は感光層作成時の60度のままであった。次いで、実施例1同様に

30 【0064】

#### 【表3】

表 3

	樹脂の原料成分	画像部 接触角	非画像部接触角 (露光後)
実施例14	テライカロキシケン/テトラエトキシケン (12.5g/12.5g)	55	0
実施例15	テラニブキシケン/テトラエトキシケン (12.5g/12.5g)	60	0
実施例16	テライカロキシケン/メタルトリト/テトラエトキシケン (6.25g/6.25g/12.5g)	70	0
実施例17	テラニブキシケン/メタルトリト/テトラエトニカル (6.25g/6.25g/12.5g)	60	0
実施例18	テラニブキシケン/メタルトリト/テラエトニカル (6.25g/6.25g/12.5g)	70	0

【0065】実施例1同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例13の印

刷物と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

## 【 0 0 6 6 】 実施例 1 9

実施例 1 3において、耐水性支持体として、コロナ処理をした厚み  $100 \mu\text{m}$  の P E T フィルムを用いたほかは実施例 1 3と全く同様にして、平版印刷用原版を作成した。実施例 1 同様に、画像形成し、オフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例 1 3の印刷物と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであ

## ・光触媒酸化チタンソル（30%溶液）

酸化チタンスラリー S T S - 0 2 (石原産業(株) 製)	1 5 0 g
-----------------------------------	---------

## ・テトラエトキシシラン (信越化学(株) 製)

2 0 g

## ・アルミナソル

1 5 g

## ・イオン交換水

1 2 0 0 g

【 0 0 6 8 】 この分散物を、脱脂処理をした厚み  $150 \mu\text{m}$  の S U S 版上にワイヤーバーを用いて塗布し、 $110^{\circ}\text{C}$  で 20 分間乾燥して、塗布量  $3 \text{ g}/\text{cm}^2$  の感光層を形成し平版印刷用原版とした。また、平版印刷用原版の表面に、蒸留水  $2 \mu\text{l}$  を乗せ、30秒後の表面接触角(度)を、表面接触計(C A - D、協和界面化学(株) 製商品名)を用いて測定した所、70度であった。実施例 1 同様にレーザービーム露光して画像形成したところ、非画像部の表面は0度に変化し、未露光部の表面は感光層作成時の70度のままであった。次いで、実施例 1 同様にオフセット印刷をおこなった。得られた印刷物は、実施例 1 の印刷版と同様に、非画像部の地汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性 1 万枚以上と良好なものであった。

## 【 0 0 6 9 】

【発明の効果】 本発明の平版印刷用原版は、アナターゼ型酸化チタン微粒子および前記一般式(I)で示されるシロキサン結合を有する樹脂を含有する感光層を有する

り、耐刷性 1 万枚以上と良好なものであった。

## 【 0 0 6 7 】 実施例 2 0

<平版印刷用原版の作成> 下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスピースを濾別し、分散物を得た。

ことにより、紫外線光照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版とすることができます。また、本発明の平版印刷方法は、上記平版印刷用原版に紫外線光を用いて露光することにより、簡易な画像形成と乾式の不感脂化処理が同時に可能となり、現像処理をすることなく平版印刷版上でインキと湿し水に接して印刷を行うことが可能となる。

【 0 0 7 0 】 また本発明は、アナターゼ型酸化チタンを分散する樹脂としてシロキサン結合を有する樹脂を利用することによって、特にゾルーゲル法を利用して成膜することにより、感光層としての膜の強度、および T I O 粒子の均一分散性に優れるという利点がある。更に、本発明の平版印刷用原版は、その画像形成がトナーやインクによるものではないため、使用済みの平版印刷版の印刷インキを除去して加熱処理することにより、非画像部を元の疎水性の状態に再生し、繰り返し使用ができる。